

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-13439

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月18日

G 01 N 21/39

7458-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光吸収ガスセンサ

⑯ 特 願 昭62-170807

⑰ 出 願 昭62(1987)7月8日

⑱ 発 明 者 渡 辺 吉 雄 東京都国分寺市東窓ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 宮 原 裕 二 東京都国分寺市東窓ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 宮 城 宏 行 東京都国分寺市東窓ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鶴沼 辰之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光吸収ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

1. 半導体基板と、この半導体基板面に形成された凹陥部の各対向する側壁部それぞれにPN接合からなる発光部と受光部と、から構成されていることを特徴とする光吸収ガスセンサ。

2. 半導体基板と、この半導体基板面に形成された凹陥部の各対向する側壁部それぞれにPN接合からなる発光部と受光部と、前記凹陥部を被つて前記半導体基板面に形成されたガス透過膜と、から構成されていることを特徴とする光吸収ガスセンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、気体中あるいは液中に溶存しているガスを測定する光吸収ガスセンサに関する。

〔従来の技術〕

たとえば従来の光吸収ガス分析計は、日本分析

化学会編、「機器ガス分析法：新分析化学講座1」、共立出版(昭和36年)の第224頁から第261頁に記載のように、紫外線、可視光線、赤外線、の被測定ガスでの吸収を測定するようになっている。そのための構成としては、光源としてのランプ、光路としてのセル、受光部としての光電管、光電池、ボロメータ、熱電対、固体検出器、ガスソウ検出器が必要であり、大型の装置となっていた。医学の分野では、吸収ガス成分の連続計測に、尿酸ガスの赤外吸収を利用した装置が用いられており、これは戸川達男著「生体計測とセンサ」、コロナ社(昭和61年)の第396頁から第397頁に詳しい。しかし、その構成は前述のものと変わらず大きな装置となっていた。

一方、半導体技術を用いてガスセンサを小型化する試みがあり、これは清山哲郎、塩川二郎、鈴木周一、西木和雄編「化学センサ その基礎と応用」、講談社サイエンティフィク(昭和57年)の第17頁から第53頁に詳しい。これらは小型センサではあるが、気体中の被測定ガスしか測定

特開昭64-13439(2)

できず、動作温度も100℃以上が多い。

気体中のみならず、液体中に溶存している被測定ガスを計測するためには、ガス透過膜を有する酸素測定用のクラーク電極や、炭酸ガス測定用のセバリングハウス電極が使用されている。これらを半導体の微細加工技術を用いて小型化する試みがあり、炭酸ガス電極を微細化した例が上記「生体計測とセンサ」の第358頁から第359頁に記載されている。この炭酸ガスセンサは、従来のセバリングハウス形の炭酸ガス電極をマイクロ化したものであり、PH-ISFBT、参照電極、電解質ゲルをガス透過膜で被覆したものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術のうち、光吸収ガス分析計は光源の波長を選択することにより、炭酸ガス、一酸化炭素などの各種のガスを測定できるが、装置の大きさの点について配慮がされておらず、小型化できず、他のセンサと集積化できない問題があった。さらに、光路への液体の浸入を防ぐガス透過膜を持たないため、被測定相の状態について配慮がさ

れておらず、気体中の被測定ガスしか計測できない問題があった。

また、半導体ガスセンサは小型化できるために、他のセンサと集積化できるが、上記の光吸収ガス分析計と同様に、ガス透過膜を持たず、液体中の溶存ガスの測定について配慮がされておらず、気体中の被測定ガスしか測定できない問題があった。

さらに、動作温度の点について配慮がされておらず、一般に使用される100℃以上の温度は医用センサとしては用途が限定されるという問題があった。

一方、半導体技術を用いてセバリングハウス形の炭酸ガス電極をマイクロ化したセンサは、気体中のみならず、液体中の溶存している被測定ガスを体温で測定できる。しかし、このセンサは全固体化の点について配慮がされておらず、電解質を保持するゲルを半導体上に保有しており、半導体材料との親和性が良くなり、半導体プロセスのみで作製できないといった問題があった。また、被測定ガスは炭酸ガスのみに限られる。半導体技術を

用いたクラーク形の酸素電極も同様の問題点があった。

本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、その目的とするところのものは、センサ部を極力小さくし、気体中のみならず、液体中にも溶存しているガスを広い温度範囲で測定でき、これにより広い用途が期待できる光吸収ガスセンサを提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

このような目的を達成するために、本発明は、半導体基板と、この半導体基板面に形成された凹陥部の各対向する側壁部それぞれにPN接合からなる発光部と受信部と、から構成される。

また、半導体基板と、この半導体基板面に形成された凹陥部の各対向する側壁部それぞれにPN接合からなる発光部と受光部と、前記凹陥部を被つて前記半導体基板面に形成されたガス透過膜と、から構成される。

〔作用〕

このように構成した光吸収ガスセンサは、半導

体製造プロセスで容易に構成することができ、そのセンサ自体を極力小さくすることができる。しかも前記ガス透過膜を具備させるか否かで、気体中においても、また液体中においても被測定ガスを計測することができるようになる。

このようなことから、従来のセンサと異なり、広い用途が大幅に期待できるようになる。

〔実施例〕

第1図は、本発明による光吸収ガスセンサの一実施例を示す断面図で、特に、気体中の被測定ガスを計測するセンサを示している。同図において該光吸収ガスセンサは、半導体レーザ1、光路溝2、半導体受光素子3、および半導体基板4から構成される。該半導体型光吸収センサはその周囲の気体5の中の被測定ガスの濃度、すなわち分圧に応じてレーザ光6が前記光路溝2を通過する間に前記(1)式に従い吸収され、その減衰光を半導体受光素子3で検出し、吸光度より被測定ガスの濃度や分圧を求めることができる。光路溝は測定対象気体に対して開口しているので、換気はよく、

特開昭64-13439(3)

センサの応答も早い。気体中の炭酸ガスは波長 $4.2\mu\text{m}$ 付近に強い吸収帯があり、 $4.0\mu\text{m}$ から $4.4\mu\text{m}$ の波長範囲の半導体赤外レーザを用い、この波長域にตอบสนองするフォトダイオード、フォトトランジスタ、光電セルなどの半導体受光素子を用いることで、90% 応答時間が0.5秒以内の高速応答を示す赤外吸収炭酸ガスセンサが実現できる。被測定ガスは、赤外線に対しては炭酸ガスの他、一炭酸系、酸化窒素などがあり、紫外線、可視光線に対しても波長を選択すれば他のガス、揮発性物質の測定が可能である。

なお、前記半導体レーザ1、および半導体受光素子3は、いずれも半導体基板4に不純物をドーピングして形成されたPN接合から構成されている。

第2図は、本発明による光吸収ガスセンサの他の実施例を示す断面図で、特に、液体中に溶存している被測定ガスを計測するためのセンサを示している。同図において、該光吸収ガスセンサは、半導体レーザ1、光路溝2、半導体受光素子3、半導体基板4、ガス透過膜7、および膜押え8か

様の構造であり、二つの光反射層間を左右に多重反射して光路長を延ばしている。

第4図は、半導体レーザ、光路溝、半導体受光素子の他に電子回路素子を同一半導体基板上に組み込む場合の前記電子回路図を示している。前記半導体基板上において、半導体レーザ1、ハーフミラー20、半導体受光素子3、3'、増幅器21、22、差動増幅器23、出力端子24、およびレーザ光6、6'、6"が通過する光路溝から形成される。レーザ光6'はハーフミラー20で二分され、レーザ光6"は直接に半導体受光素子3'に入射し、レーザ光6は被測定ガスで吸収された後に半導体受光素子3に入射する。その後、増幅器21、22で増幅され、差動増幅器23で(1)式に従い、吸光度が測定できる。また、上記のように変動をとることによつて光路の不安定さを除去することができる。

第5図は、本発明によるマイクロ光吸収ガスセンサの他にマイクロ半導体生化学センサを同一半導体基板上に組み込んだ実施例である。この基板は、半

導体レーザ1、半導体受光素子3、増幅器33、出力端子35、溝36から成るマイクロ光吸収ガスセンサ、および電圧源30、FET型センサ部31、増幅器32、出力端子34、溝36から成るマイクロ半導体生化学センサで構成される。レーザ光6は前記溝6を通過する時に被測定ガスを吸光度により検出する。マイクロ半導体生化学センサがFET型のガスセンサであれば、前記溝をガス透過膜で被覆することにより、光吸収で測定できないガスも含め液体中の溶存ガスを多種測定できる。また、マイクロ半導体生化学センサがイオン測定用のISFETであれば、ガス透過膜で被覆した光吸収ガスセンサを溝36の途中で区切ることで、液体中のイオンとガスをこの集積化センサで同時に測定できる。

前記光路溝2は、単に半導体基板4面に形成した凹陥部であつてもよいが、前記(1)式から判明されるように、光路長Lを長くした場合、高感度センサを得ることができる。第3図(a)、(b)はこれらに鑑みなされる光路溝2の実施例であり、まず同図(a)の光路溝は、光反射層10、シリコン基板11から成り、レーザ光6は二つの光反射層間を上下に多重反射して光路長を延ばしている。光反射層はアルミニウム、ロジウムなどで形成される。同図(b)の光路溝も同図(a)と同

ら構成される。膜押え8はシリコン基板をエッチングしてマイクロに作製することで実現できる。また、ガス透過膜7の材質はシリコンラバー、ポリプロピレン、四ふつ化エチレン樹脂などを使用できる。該センサは液体9に溶存している被測定ガスの濃度、すなわち、分圧に応じて、被測定ガスがガス透過膜7を拡散して光路溝2に滲入され、レーザ光6が、該光路溝2の中の該被測定ガスの濃度に応じて吸収され、前述のごとく被測定ガスの濃度や分圧を求めることができる。

第6図は、本発明により構成される赤外吸収炭酸ガスセンサの気体中での測定例である。炭酸ガス分圧を0、40、80mmHgと変えた時、該センサは90% 応答速度が10秒以内であり、直線性も良好であつた。

特開昭64-13439(4)

第7図は、本発明により構成される赤外吸収炭酸ガスセンサの気体中での測定を質量分析計での測定と比較したものである。相関係数(r)が0.97ときわめて良好な相関が得られている。

第8図は、本発明により構成されるマイクロ光吸収ガスセンサの応用例を示す実施例で、特に呼吸および吸気中のガス濃度を測定するのに適する。本マイクロガスセンサは、少なくとも光吸収ガスセンサを含み、増幅器などの他の電子回路素子、他方式のガスセンサを集積化したガスセンサ部40、該ガスセンサ部に電源を供給し、かつ該ガスセンサ部からの情報を収集する電源・情報収集部41、支持部42、および空隙部43から構成される。ガスセンサ部40は詳しく前述した構成であり、気相中のガス測定用の光吸収ガスセンサ、これに増幅器などの電子回路素子の組み込み、さらには気体中の他のガス測定用の半導体ガスセンサを付加したものまで各種のものが可能である。次に、電源・情報収集部41は、二つの構成が可能である。一つは、無線方式の採用であり、ガスセンサ

等へ供給するエネルギーの供給用受信コイル、ガスセンサからの情報の収集用送信コイルを有する方式である。もう一つは、マイクロリチウム電池をエネルギー源とし、半導体メモリをガスセンサからの情報収集用とし、電源・情報収集部41に埋め込む方式である。支持部42は弾力性を持つプラスチック、金属のような材質であり、例えば鼻腔内の鼻中隔に空隙部43が支持部42の弾力性により固定される。

第9図に、被検者の鼻にマイクロガスセンサを固定した例を示す。被検者の鼻51の鼻腔52の鼻中隔にマイクロガスセンサ50が固定され、呼吸時のガス分圧が測定される。

第10図は、本発明により構成されるマイクロ光吸収ガスセンサを含むマイクロ生化学センサの応用例を示す実施例である。本マイクロ生化学センサは、少なくとも光吸収ガスセンサを含み、増幅器などの他の電子回路素子、他方式の生化学センサを集積化した生化学センサ部60、支持部61、リード線62から構成される。生化学センサ部60は

前に詳しく述べた構成であり、溶液中のガス測定用の光吸収ガスセンサ、これに増幅器などの電子回路素子の組み込み、さらには溶液中の他の生化学成分用の半導体センサを付加したものまで各種のものが可能である。本実施例では、生化学センサ部へのエネルギー供給は生化学センサからの情報の収集は支持部61を経由し、リード線で有線方式でなされる。しかし、支持部61に送受信部を組み込めば無線方式が可能であり、電源・記憶部を組み込めば独立したシステムとすることもできる。

第11図は、被検者の前腕にマイクロ生化学センサを留置した例を示す。被検者の前腕72の血管あるいは皮下にマイクロ生化学センサ70を留置し、粘着テープ73で固定し、エネルギー供給・情報収集はリード線71で伝送される。これにより、体液中の生化学成分が連続的に測定できる。

〔発明の効果〕

以上説明したことから明らかなように、本発明による光吸収ガスセンサによれば、センサ部を極

力小さくし、気体中のみならず、液体中にも溶存しているガスを広い温度範囲で測定でき、これにより広い用途が期待できるようになる。

4. 図面の簡単な説明

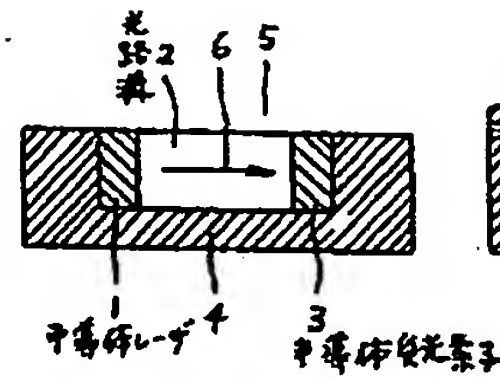
第1図は本発明による光吸収ガスセンサの一実施例を示す構成図で、特に、気体中の被測定ガスを計測するセンサを示す図。第2図は本発明による光吸収ガスセンサの他の実施例を示す構成図で、特に、液体中に溶存している被測定ガスを計測するためのセンサを示す図。第3図(a)、(b)は前記光吸収ガスセンサの光路図の他の実施例を示す図。第4図および第5図は、それぞれ前記光吸収ガスセンサと同一基板に回路を組み込む場合の前記回路を示した図。第6図および第7図はそれぞれ本発明による光吸収ガスセンサの測定効果を示すグラフ。第8図および第9図は、それぞれ本発明による光吸収ガスセンサの一応用例とその使用方法を示す図。第10図および第11図はそれぞれ本発明による光吸収ガスセンサの他の応用例とその使用方法を示す図である。

特開昭64-13439 (5)

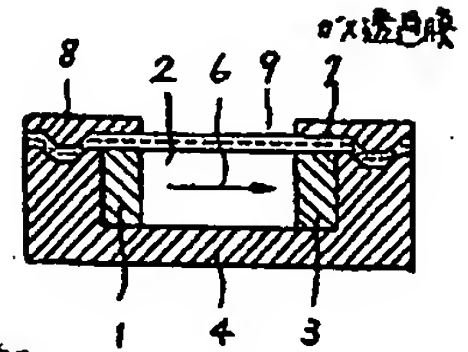
1…半導体レーザ、2…光路導、3…半導体受光素子、7…ガス透過膜、10…光反射層、20…ハーフミラー。

代理人 井理士 鶴沼辰夫

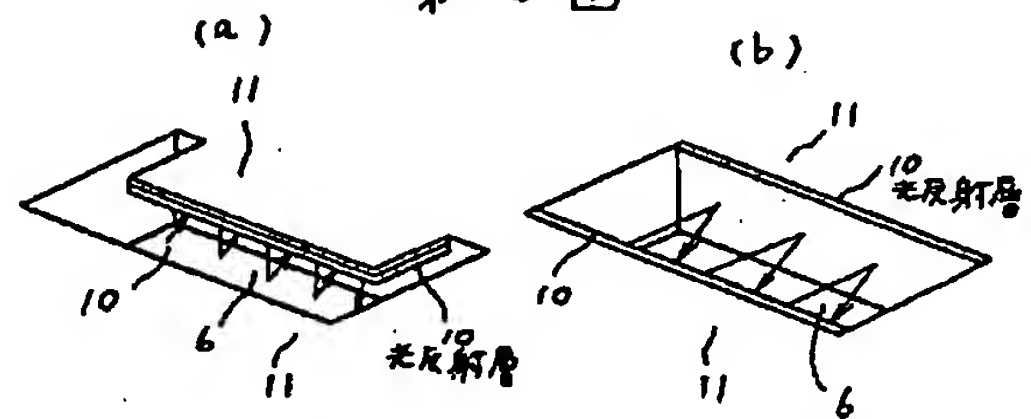
第 1 図



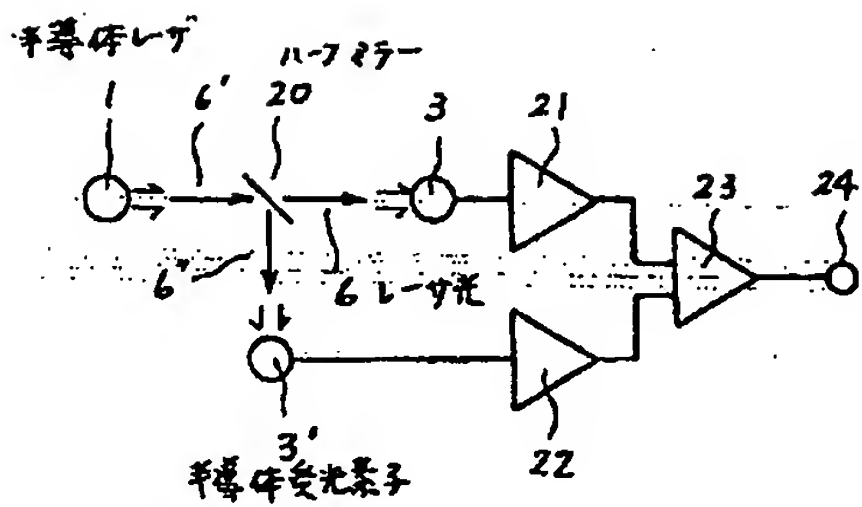
第 2 図



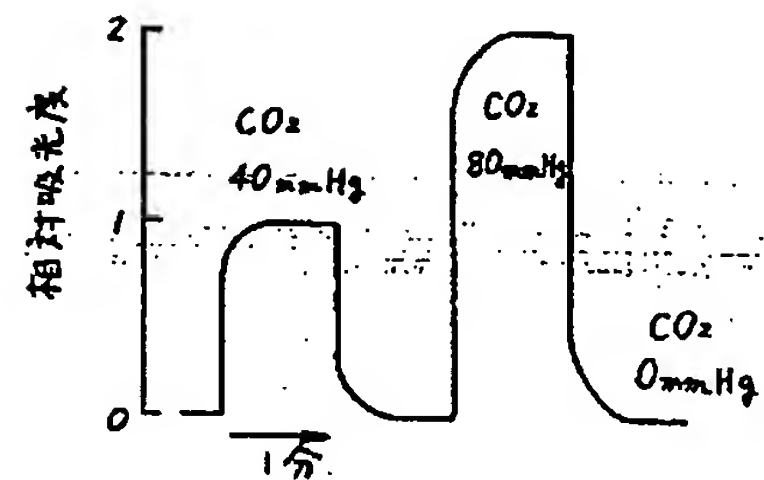
第 3 図



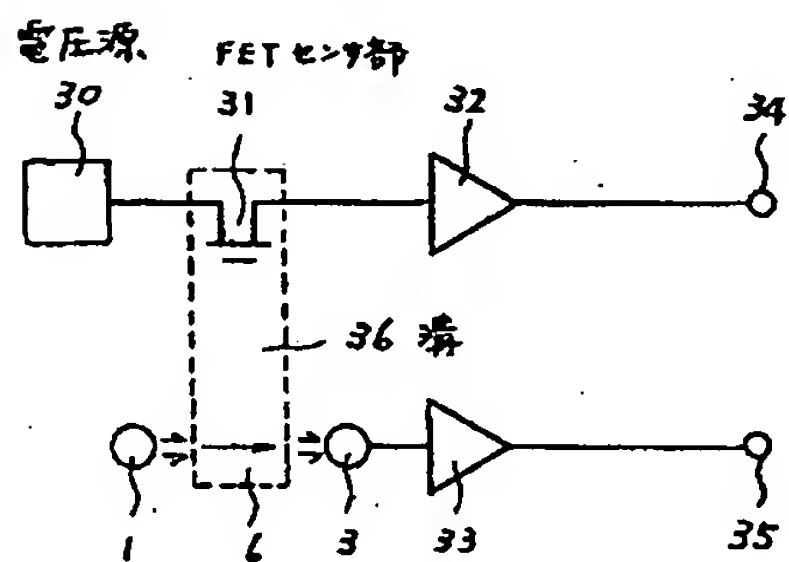
第 4 図



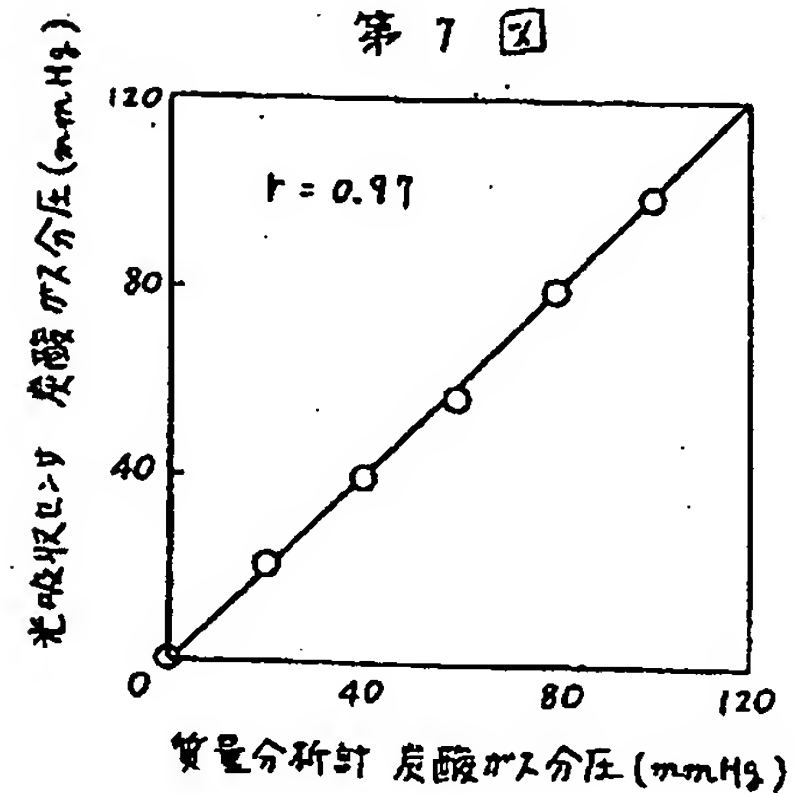
第 6 図



第 5 図



第 7 図



BEST AVAILABLE COPY

特開昭64-13439(6)

